

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-064246

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 10/38

(21)Application number : 06-220980

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1994

(72)Inventor : SHOJI YOSHIHIRO
YAMAMOTO YUJI
NISHIDA NOBUMICHI
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) SEALED TYPE NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract

PURPOSE: To suppress decomposition of electrolyte during preservation so as to improve a preservation characteristic, especially the preservation characteristic after charging at a high temperature, by making an active part in a positive electrode react with carbon dioxide sealed in a battery can so as to deactivate it.

CONSTITUTION: In a sealed type nonaqueous electrolyte secondary battery, a positive electrode, in which a substance reversibly storing/discharging lithium ions is used for a positive electrode active material, a negative electrode, in which lithium is used for a negative electrode active material, a separator separating the positive electrode and the negative electrode from each other, and nonaqueous electrolyte are stored in a battery can. In the battery can, carbon dioxide or mixed gas containing carbon dioxide is sealed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-64246

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51)Int.Cl.⁸

H 0 1 M 10/40
10/38

識別記号 庁内整理番号
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-220980

(22)出願日 平成6年(1994)8月22日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 山本 祐司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西田 伸道

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉型の非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、前記正極及び前記負極を互いに離間するセパレータと、非水電解液とが、電池缶の中に収納されてなる密閉型の非水電解液二次電池であって、前記電池缶に、炭酸ガス又は炭酸ガスを含む混合気体が封入されている。

【効果】正極の活性部分が電池缶に封入された炭酸ガスと反応して不活性化するので、保存時の電解液の分解が抑制される。このため、本発明は保存特性、とりわけ高温で充電した後の保存特性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、前記正極及び前記負極を互いに離間するセパレータと、非水電解液とが、電池缶の中に収納されてなる密閉型の非水電解液二次電池であって、前記電池缶に、炭酸ガス又は炭酸ガスを含む混合気体が封入されていることを特徴とする密閉型の非水電解液二次電池。

【請求項 2】前記混合気体が炭酸ガスを 1 体積%以上含む請求項 1 記載の密閉型の非水電解液二次電池。

【請求項 3】前記混合気体が炭酸ガスを 5 体積%以上含む請求項 1 記載の密閉型の非水電解液二次電池。

【請求項 4】前記正極活物質が、 Li_xMO_2 ($0 < x \leq 1$; M は Co、Ni、Mn 及び Fe よりなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移元素)である請求項 1~3 のいずれかに記載の密閉型の非水電解液二次電池。

【請求項 5】前記正極活物質が、 Li_xMO_2 ($0 < x \leq 1$; M は Co、Ni、Mn 及び Fe よりなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移元素)であり、前記負極に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な炭素材料が使用され、且つ電池組立直後の状態が放電状態にある請求項 1~3 のいずれかに記載の密閉型の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、密閉型の非水電解液二次電池に係わり、詳しくは保存特性に優れた密閉型の非水電解液二次電池を得ることを目的とした、電池缶内に封入される気体の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウムを負極活物質とする密閉型の非水電解液二次電池が、エネルギー密度が高い、水の分解電圧を考慮する必要が無いために高電圧化が可能である、などの利点を有することから、注目されている。

【0003】従来、この種の電池の組立においては、活物質たるリチウムが水と極めて反応し易い物質であるために、電極等を挿入してから封口するまでの作業は、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス、乾燥空気などの水分を含まない気体雰囲気の下で行われている。

【0004】しかしながら、この従来の方法により作製した密閉型の非水電解液二次電池には、総じて保存特性が良くないという問題があった。

【0005】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、保存特性に優れた密閉型の非水電解液二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る密閉型の非水電解液二次電池（以下、

2

「本発明電池」と称する。)は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質を正極活物質とする正極と、リチウムを負極活物質とする負極と、前記正極及び前記負極を互いに離間するセパレータと、非水電解液とが、電池缶の中に収納されてなる密閉型の非水電解液二次電池であって、前記電池缶に、炭酸ガス又は炭酸ガスを含む混合気体が封入されていることを特徴とする。

【0007】混合気体を封入する場合の好適な混合気体中の炭酸ガスの比率は、後述する実施例にみるように、1 体積%以上、より好ましくは 5 体積%以上である。

【0008】本発明における正極活物質は、特に限定されないが、 Li_xMO_2 ($0 < x \leq 1$; M は Co、Ni、Mn 及び Fe よりなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移元素)を活物質とする正極を備えた非水電解液二次電池は、高温で充電した後の保存特性が著しく悪いので、正極活物質としてこれらのリチウム含有金属酸化物を使用した非水電解液二次電池について、本発明は特に有用である。なかでも、正極活物質が、上記 Li_xMO_2 であり、前記負極に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を使用し、且つ電池組立後の状態が放電状態にある非水電解液二次電池は、正極での初期充電時の反応が不均一になり易く活性部分が生じ易いので、本発明を適用することの意義が極めて大きい。

【0009】リチウムを負極活物質とする負極としては、金属リチウム又はリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができる物質を電極材料とするものが例示される。リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができる物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料が例示される。

【0010】本発明における非水電解液は特に限定されない。非水電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が例示され、また溶質としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ が例示される。

【0011】

【作用】従来の密閉型の非水電解液二次電池の保存特性が良くないのは、充電時に正極に生成した活性部分（特に高電位の部分）が、保存中に電解液を分解するためである。

【0012】電池缶に炭酸ガスを封入した本発明電池においては、該炭酸ガスが上記活性部分と反応して、該活性部分を不活性化するので、保存時の電解液の分解が抑制され、保存特性、とりわけ高温で充電した後の保存特性が、従来の密閉型の非水電解液二次電池に比べて大き

く改善される。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】（実施例1～15）

【正極の作製】正極活物質として表1に示す LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 MnO_2 又は V_2O_5 80重量部と、導電剤としての炭素粉末10重量部と、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン10重量部とを混合し、直径14mmのペレット状に加圧成形して、各種の正極を作製した。

【0015】【負極の作製】天然黒鉛95重量部と、ポリテトラフルオロエチレン5重量部とを混合し、直径14mmのペレット状に加圧成形して、負極を作製した。

また、別途、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金板を直径14mmのペレッ

*ト状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0016】【電解液の調製】エチレンカーボネートに LiPF_6 を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0017】【電池の組立】以上の正負両極及び電解液、並びに、直径16mmのイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータを、炭酸ガス又は炭酸ガスとアルゴンとの混合気体の雰囲気の下で、電池缶内に挿入し、封口して、電池缶内の気体が表1に示す所定の体積比率で炭酸ガスを含有する扁平型の本発明電池A1～A15（直径：20mm；厚み：1.6mm）を組み立てた。各電池の正負両極の活物質、電極挿入から封口までの気体雰囲気及び電池缶内に封入された気体中の炭酸ガスの体積比率、及び、封口後の状態（充電状態か放電状態か）を、表1に示す。

【0018】

【表1】

電池	正極活物質	負極活物質	電極を挿入した後封口する迄の雰囲気	組立直後の状態	保存前の内部抵抗(Ω)	保存後の内部抵抗(Ω)
本発明電池A1	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 100%	放電状態	11	13
本発明電池A2	LiCoO_2	$\text{Li}-\text{Al}$	CO_2 100%	放電状態	12	18
本発明電池A3	LiNiO_2	天然黒鉛	CO_2 100%	放電状態	11	14
本発明電池A4	LiMn_2O_4	天然黒鉛	CO_2 100%	放電状態	11	18
本発明電池A5	LiFeO_2	天然黒鉛	CO_2 100%	放電状態	12	18
本発明電池A6	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	天然黒鉛	CO_2 100%	放電状態	11	14
本発明電池A7	MnO_2	$\text{Li}-\text{Al}$	CO_2 100%	充電状態	15	20
本発明電池A8	V_2O_5	$\text{Li}-\text{Al}$	CO_2 100%	充電状態	16	20
本発明電池A9	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 50%	放電状態	10	15
本発明電池A10	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 30%	放電状態	10	17
本発明電池A11	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 20%	放電状態	10	20
本発明電池A12	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 10%	放電状態	10	20
本発明電池A13	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 5%	放電状態	10	20
本発明電池A14	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 4%	放電状態	10	23
本発明電池A15	LiCoO_2	天然黒鉛	CO_2 1%	放電状態	10	25

【0019】（比較例1～8）アルゴン雰囲気下で、正負両極、電解液及びセパレータを、電池缶内に挿入し、封口したこと以外は実施例1～8と同様にして、比較電池B1～B8を組み立てた。各電池の正負両極の活物質、電極挿入から封口までの気体雰囲気、電池缶内に封

入された気体中の炭酸ガスの体積比率、及び、封口後の状態を、表2に示す。

【0020】

【表2】

電池	正極活物質	負極活物質	電極を挿入した後封口する迄の雰囲気	組立直後の状態	保存前の内部抵抗 (Ω)	保存後の内部抵抗 (Ω)
比較電池 B 1	LiCoO_2	天然黒鉛	Ar 100 %	放電状態	10	50
比較電池 B 2	LiCoO_2	Li-A1	Ar 100 %	放電状態	12	55
比較電池 B 3	LiNiO_2	天然黒鉛	Ar 100 %	放電状態	11	55
比較電池 B 4	LiMn_2O_4	天然黒鉛	Ar 100 %	放電状態	11	60
比較電池 B 5	LiFeO_2	天然黒鉛	Ar 100 %	放電状態	12	60
比較電池 B 6	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	天然黒鉛	Ar 100 %	放電状態	11	55
比較電池 B 7	MnO_2	Li-A1	Ar 100 %	充電状態	15	30
比較電池 B 8	V_2O_5	Li-A1	Ar 100 %	充電状態	16	32

【0021】〔各電池の保存特性〕本発明電池 A1～A15 及び比較電池 B1～B8 について保存前の内部抵抗及び 80°C で 10 日間保存した後の内部抵抗を測定して、各電池の保存特性を調べた。結果を先の表 1 及び表 2 に示す。

【0022】表 1 に示すように、本発明電池 A1～A8 は、いずれも保存後の内部抵抗が小さいのに対して、表 2 に示すように、これらの電池に順に対応する比較電池 B1～B8 は、いずれも保存後の内部抵抗が大きい。このことから、電池缶内に炭酸ガス又は炭酸ガスを含む混合気体を封入することにより保存特性に優れた非水電解液二次電池が得られることが分かる。

【0023】特に、封口後の状態が放電状態にある比較電池 B1～B6 では、保存後に内部抵抗が大きく上昇しているのに対して、これらの比較電池に順に対応する封口後の状態が同じく放電状態にある本発明電池 A1～A6 では、保存後に内部抵抗が僅かしか上昇していない。この差は、封口後の状態が充電状態にある比較電池 B7、B8 と封口後の状態が同じく充電状態にある本発明電池 A7、A8 との差に比べて、遙かに大きい。このことから、本発明は、封口後の状態が放電状態にある非水電解液二次電池に適用した場合に特に有意義であることが分かる。

【0024】また、表 1 に示す本発明電池 A9～A15 の保存前後の内部抵抗と、表 2 に示す比較電池 B1 の保存前後の内部抵抗との比較から、封口後の電池缶内の気体中の炭酸ガスの比率が 1 体積% でも、内部抵抗が上昇するのを抑制する効果（保存後の内部抵抗：25 Ω ）は、かなり認められるが、5 体積% 以上とすることにより、保存特性にさらに優れた電池（保存後の内部抵抗：20 Ω ）が得られることが分かる。

【0025】叙上の実施例では本発明を扁平型の非水電解液二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は円筒型、角型等、種々の形状の密閉型の非水電解液二次電池に適用し得るものである。

【0026】また、上記実施例では、混合気体を封入する場合の例として、炭酸ガスとアルゴンとの混合気体を封入する場合を例に挙げて説明したが、本発明は、これに限定されず、炭酸ガスと他の不活性ガスとの混合気体を使用することも可能である。

【0027】

【発明の効果】正極の活性部分が電池缶に封入された炭酸ガスと反応して不活性化するので、保存時の電解液の分解が抑制される。このため、本発明は保存特性、とりわけ高温で充電した後の保存特性に優れる。

フロントページの続き

(72) 発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内